

Composición nutricional y estabilidad oxidativa de harinas y sopas de quinua

Natalia Cervilla, Jérica Mufari, Edgardo Calandri y Carlos Guzmán

Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA), Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.

Correo-e: nataliasc_cba19@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

La quinua (*Chenopodium quinua* Willd) es un pseudocereal de gran valor histórico-cultural y nutricional que formó parte de la alimentación básica de los antiguos pueblos de Sudamérica. Junto con la cañihua (*Chenopodium pallidicaude*) y el amaranto o kiwicha se los considera fuentes de proteína, minerales, y de energía, aportada por los carbohidratos. El contenido proteico de la quinua puede ir desde 11 a 16%, destacándose la presencia de lisina e histidina (1,2). Existen controversias en relación a los aminoácidos azufrados, ya que hay autores que los consideran limitantes (1) y otros en cambio, destacan su aporte (2). Al ser la lisina el principal limitante en la proteína de los cereales, la quinua complementaría muy bien con estos (1).

El almidón es el principal carbohidrato presente en este grano, y su contenido puede oscilar entre el 60-70%. Posee un gránulo de pequeño tamaño (1-2µm) (3). Esta característica le confiere propiedades funcionales importantes, ya sea como espesante (sopas), formador de gel (gomos), estabilizador coloidal (salsas) y otras (4).

La quinua posee una interesante cantidad de lípidos, de alrededor del 7%, superior al de otros cereales que son fuente de aceites, como es el caso del maíz (4,9%). Incluso el perfil de ácido grasos de la quinua es similar al del maíz. Los triglicéridos representan la mayor fracción dentro de los lípidos neutros (50%) (5), con un contenido en Ácidos Gra-

sos Saturados (AGS) de entre 12-19%, siendo el ácido palmítico (C14:0) el más importante. Los Ácidos Grasos Monoinsaturados (AGMI) se encuentran entre el 25-29%, con el ácido oleico (C18:1) como principal representante. Los Ácidos Grasos Poliinsaturados (AGPI) representan el 58,3% del total de los triglicéridos presentes en la quinua, que en un 90% se trata de ácido linoleico (C18:2) (5). La harina de quinua, al poseer importantes cantidades de AGPI está expuesta a la oxidación lipídica por aumento de la relación superficie/volumen y por la actividad de enzimas como lipasas y lipooxigenasas. A pesar de esto, la quinua posee cantidades importantes de vitamina E que es un potente antioxidante natural (6).

La quinua puede ser procesada para obtener múltiples productos industriales que aumentan su valor comercial. Entre la multiplicidad de alimentos que pueden elaborarse a partir de este grano se encuentran las sopas. Estos productos constituyen un recurso útil en cuanto a practicidad de preparación y ahorro de tiempo. En un estudio previo, fueron formuladas dos sopas de quinua que tuvieron amplia aceptación por parte de un panel de jueces no entrenados (7). Además, por su elevado valor de saciedad, bajo aporte calórico y de grasas (8) constituyen una alternativa apropiada para complementar tratamientos de sobrepeso y obesidad, considerados como factores de riesgo para enfermedades crónicas no transmisibles. Por otra parte, la ausencia de gluten en estas sopas brindan la

posibilidad de ser consumidas por personas celíacas, ampliando de esta forma la oferta de estos productos, que en Argentina se limita a una sola marca comercial, según información extraída del Listado Integrado de Alimentos Libres de Gluten (9).

Además de los caldos, el mercado de sopas envasadas en Argentina, está conformado principalmente por tres segmentos: Sopas crema (regulares y *light*); sopas “claras” o tipo caseras y sopas instantáneas que son aquellas que no requieren cocción, sino el agregado de agua caliente (regulares y *light*) (8).

El escenario internacional muestra un comercio creciente de estos productos, el aumento de la producción y el crecimiento del consumo, indican que los caldos y las sopas no solo han ganado aceptación en todos los continentes, sino que sus perspectivas de crecimiento continúan siendo firmes (8).

Dado que las sopas de quinua son un recurso saludable y útil, y reconocida la susceptibilidad de los lípidos de la harina integral al deterioro durante el almacenamiento, nos propusimos como objetivos evaluar la estabilidad oxidativa de estos productos y de las harinas a partir de las cuales se elaboran, además de caracterizarlas nutricionalmente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las muestras: Se emplearon frutos de quinua provenientes del departamento La Poma, provincia de Salta, Argentina, cuya cosecha se realizó el año 2010.

Para la formulación de las sopas, se emplearon los ingredientes descritos por Bonamino *et al.* (7) con modificaciones. Además se modificó el proceso de obtención de la harina cocida, con el objetivo de conservar las características nutritivas de las semillas. El mismo se realizó con vapor y presión durante 10 minutos.

Para la obtención de harina y harina cocida 10 minutos, se siguió la metodología descrita por Cervilla *et al.* (10).

Ingredientes empleados para las sopas:

Ingredientes:	Sopa	Sopa
	Crema	instantánea
Harina cruda	x	-
Fécula de maíz	x	x
Glutamato monosódico	x	x
Sabor champignon	x	-
Sabor carne	x	-
Sabor queso	-	x
Harina cocida	-	x
Leche descremada	-	x
Margarina	-	x
Goma	-	x
NaCl	x	x

Notas: (x) indica ingrediente incorporado. (-) ingrediente excluido

Composición química proximal

Lípidos: Las grasas libres totales fueron determinadas por el método de Soxhlet, empleando n-hexano como solvente. Método Oficial de Análisis de AOAC Internacional, 920.39 (11).

Proteínas: Las proteínas se determinaron según el método de Kjeldhal, utilizando un digestor Buchi K-424 y un destilador automático Büchi K-350. Método Oficial de Análisis de AOAC Internacional, 984.13 (11).Se aplicó el factor N x 6,25 para convertir el nitrógeno total en proteína cruda.

Cenizas: El contenido de cenizas se determinó por calcinación en mufla (Indet 273) a 600 °C. Método Oficial de Análisis de AOAC Internacional, 923.03 (11).

Hidratos de carbono: se calcularon por diferencia con los resultados de lípidos, proteínas, humedad y cenizas.

Fibra Dietética Total (FDT: Fibra dietética insoluble + soluble): Fue determinada aplicando el método enzimático-gravimétrico Método Oficial de Análisis de AOAC Internacional 985.29 (11).

Carbohidratos disponibles: se obtuvieron restando de los carbohidratos totales, el valor de FDT (12).

Cálculo del valor energético de las harinas y

polvos para sopas: El valor energético se calculó utilizando como factores de conversión los descritos por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), siendo para proteínas: 4 kcal/g, lípidos: 9 kcal/g, hidratos de carbono disponibles: 4 kcal/g y 2 kcal/g para la FDT (13).

Estabilidad oxidativa

Preparación de las muestras: Las muestras fueron almacenadas en bolsas de aluminio a 25°C en una cámara de almacenamiento. Cada sobre contenía 2 g de polvo ($\pm 0,0001$ g). El ensayo tuvo una duración total de 4 meses y medio, con mediciones realizadas cada 14 días.

Para las determinaciones fueron pesados 1 g de muestra ($\pm 0,0001$ g) a los que se les añadieron 25 ml de n-hexano calidad analítica (*Cicarelli*), se agitó vigorosamente durante 1 minuto y se dejó en reposo en un sitio oscuro durante 1 h. El sobrenadante fue centrifugado a 1006 G. por 15 minutos y de allí se tomaron 4 ml para la determinación de la acidez libre y 1 ml para la medición de los Dienes Conjugados.

Dienes conjugados (DC): los DC se determinaron por medición de la absorción del extracto quinua/hexano a 234 nm. Se utilizó un espectrofotómetro UV-VISIBLE marca Perkin Elmer modelo λ 25. El blanco se realizó con n-hexano. La concentración de DC se calculó en $\mu\text{mol/g}$ de quinua, utilizando una absortividad molar de $24.500 \text{ l} / \text{M cm}$ (14).

Ácidos Grasos Libres (AGL): Para determinar el contenido de AGL se emplearon 4 ml del extracto quinua / hexano a los que se le añadieron 10 ml de etanol al 95% y se valoró con una solución de NaOH normalizada, usando fenoftaleína (1% w/v en etanol) como indicador. Para el blanco se emplearon 4 ml de hexano en 10 ml de etanol al 95% (14). Los ácidos grasos libres se calcularon como % de ácido oleico.

$$\text{AGL} = (\text{V} \times \text{PM} \times \text{M}) / \text{m}$$

V: Volumen de NaOH empleado en la titulación (ml).

M: Molaridad del NaOH

PM: Peso molecular del Ácido Oleico

m: Masa de muestra (g).

Análisis estadístico

Los resultados obtenidos fueron evaluados estadísticamente utilizando la media aritmética y la desviación estándar. Para la comparación de la composición nutricional de las sopas se empleó la prueba *t de student* con un nivel de significación del 95%, usando las funciones estadísticas de Microsoft Excel 2000. Los análisis se realizaron por triplicado y los resultados fueron expresados sobre base seca.

RESULTADO Y DISCUSIÓN

Composición química proximal de los polvos para sopa.

Los datos de composición química de la harina integral de quinua obtenida a partir de granos sin cocer, fue publicada por este grupo con anterioridad (15). Dichos resultados son próximos a los hallados en el presente estudio, para la harina proveniente de la molienda de granos cocidos.

Los valores de FDT se encuentran dentro los rangos establecidos por Aboguch (5).

La composición química proximal de los polvos para sopa (Cuadros 1 y 2) muestran diferencias significativas ($p < 0,05$) en el contenido de proteínas, grasas e hidratos de carbono; pero no así con las cenizas ($p > 0,05$). Estas diferencias se deben a la composición de las mezclas finales. El contenido de grasas y proteínas es menor para la sopa crema, debido a que no se ha incorporado grasa ni leche en polvo en su formulación. Presentó sí, mayor contenido en carbohidratos totales y disponibles, como consecuencia del agregado de fécula de maíz.

Los carbohidratos disponibles en la sopa instantánea pueden estar ligeramente sobreestimados pues no se consideró el aporte de fibra indigerible por parte de la goma garrofín (*ceratonia siliqua*), un galactomanano

Cuadro 1. Información nutricional de las harinas crudas, cocidas de quinua y de las sopas elaboradas a partir de ellas.

<i>g/100 g polvo</i>	<i>Harina sin cocción</i>	<i>Harina cocida</i>	<i>Sopa crema</i>	<i>Sopa instantánea</i>
Proteínas	13,48 ± 0,65 ^a	13,38 ± 0,80	7,09 ± 0,17	10,56 ± 0,34
Grasas	7,65 ± 0,06 ^a	6,82 ± 0,20	3,22 ± 0,08	8,87 ± 0,56
Cenizas	2,44 ± 0,03 ^a	2,31 ± 0,05	10,88 ± 0,97	11,76 ± 0,14
Hidratos de carbono	76,43± 0,74 ^a	77,49 ± 1,05	79,01 ± 1,22	68,8 ± 1,04
Fibra Dietética Total	9,93 ± 0,09	7,6 ± 0,06	4,35 ± 0,05	4,16 ± 0,05
Hidratos de carbono disponibles	66,5 ± 0,83	69,89 ± 1,11	74,66 ± 1,27	64,64 ± 1,09
V.E.T (kcal/100 g)	400,63	409,66	371,8	388,95

^a Cervilla NS. Mufari JR. Calandri EL. Guzmán CA. Composición química de harinas de quinua de origen argentino. Pérdidas minerales durante el lavado. Actualización en Nutrición 2012; 13 (4) 293-299.

Cuadro 2. Información nutricional por porción de la sopa crema e instantánea de quinua.

Sopa instantánea de Quinua:	Sopa Crema de Quinua:
Porción: 16,2 g	Porción: 11,5 g
Proteínas	1,71
Grasas	0,81
Cenizas	0,37
Cenizas	1,25
Fibra Dietética Total	0,50
Hidratos de carbono disponibles	0,67
Hidratos de carbono disponibles	10,47
Hidratos de carbono disponibles	8,55
V.E.T (kcal/porción)	63,01
V.E.T (kcal/porción)	41,76

empleado en la formulación como estabilizante y espesante y que podría tener efectos fisiológicos interesantes.

El contenido de cenizas fue elevado y a la vez próximo en ambas formulaciones. La similitud en los resultados seguramente es consecuencia del cloruro de sodio presente en ambas sopas.

En caso de la sopa instantánea de quinua, se observaron aportes mayores de los macronutrientes y por ende del valor energético total de producto respecto de las versiones comerciales (16). La sopa crema aporta 40 kcal por porción, valor intermedio a las comerciales, light y regular (30 y 50 kcal respectivamente) (16). También es intermedio el contenido de lípidos, pero respecto a las proteínas su contenido iguala a la sopa comercial light (16). La temperatura, el tiempo, la composición de ácidos grasos, y las condiciones de almacenamiento son variables de gran influencia sobre la estabilidad oxidativa de los aceites. En el presente trabajo se emplearon condiciones de almacenamiento tales que evitaran o retardaran el daño oxidativo e hidrolítico sobre los lípidos de las harinas y sopas.

A pesar del elevado contenido lipídico de las harinas y del predominio de AGPI, los niveles de AGL se mantuvieron bajos durante todo el período de tiempo y condiciones de almacenamiento estudiadas. El deterioro hidrolítico por acción enzimática fue bajo, tal como se presenta en los Cuadros 3 y 4. Esta baja actividad enzimática podría deberse a la posible inactivación ocasionada durante el proceso de secado, en el cual las semillas se someten a temperaturas superiores a los 60°C, condición que se sabe, inactiva a la mayoría de las enzimas (17). Además, la temperatura de almacenamiento (25°C) no es la óptima para la actividad lipásica. La mayoría de las enzimas presentan un intervalo óptimo de temperatura entre 30 y 45°C (17) en el cual logran la mayor actividad; Rose y Pike (18) han determinado que la temperatura óptima para la actividad lipásica va de los 40 a los 55°C. Su-Chuen *et al.* (14) han demostrado que a mayores temperaturas el deterioro hidrolítico de los ácidos grasos del aceite de quinua se hace más notable. A los 20 - 25°C, el aumento de los ácidos grasos libres en función del tiempo fue escaso (14), lo que sugiere

que la actividad lipásica en quinua es mayor a mayores temperaturas de almacenamiento. Si bien las conclusiones son coincidentes, las diferencias entre los valores de AGL son notables; a tiempo cero el % de ácido oleico declarado por el autor citado, es similar a los valores determinados en el presente trabajo a los 4 meses y medio de iniciado el ensayo y sólo en la harina proveniente de semillas cocidas; incluso los resultados de AGL de la sopa instantánea, en los primeros estadios del estudio son inferiores a ese valor, a pesar de poseer margarina agregada.

La harina proveniente de semillas que han sido cocinadas presentó valores más altos de AGL que las sin cocer. Esta diferencia podría deberse a la acción combinada de la temperatura (circa 120°C) y presión (1 At) de cocción, sobre los TAG. Estos factores favorecen la hidrólisis de los lípidos neutros con posterior liberación de los ácidos grasos constituyentes. La velocidad de oxidación es mayor para los AGI en estado libre que cuando se encuentran esterificados, constituyéndose así en los principales sustratos de la oxidación (17).

El hallazgo de mayores valores de AGL en la harina cocida coincide con los resultados obtenidos para DC, ya que estos también fueron más elevados en este material, posiblemente por la mayor disponibilidad de AGL como sustratos oxidables.

La quinua se caracteriza por su elevada cantidad de vitamina E (α -tocoferol) 0,59-2,6 mg/100 g de semillas, que actúa como un antioxidante natural contra la oxidación lipídica (5,19, 20). Sumado a esto, las pérdidas ocasionadas durante el proceso de remoción de saponinas parece afectar levemente el contenido vitamínico, siendo insignificante la pérdida de α -tocoferol (2,6 a 2,4 mg/100 g de harina, quinua sin desamargar y quinua desamargada respectivamente) (19). La acción combinada de una mayor exposición al oxígeno y las altas temperaturas, durante la cocción de las semillas, tendría como consecuencia la pérdida de su acción antioxidante.

Este motivo, sumado a la mayor disponibilidad de sustrato oxidable podrían ser los responsables de la mayor formación de DC en la harina cocida que en la cruda, donde se conservaría gran parte de efecto protector de la vitamina E. Estudios realizados en panes con quinua y libres de gluten mostraron pérdidas significativamente menores en vitamina E, cuando se elaboraron con 100% quinua, mientras que para panes de trigo casi el doble (20). Esto parece sugerir que la matriz de quinua ejerce una acción beneficiosa sobre la preservación de esta vitamina.

En las harinas y las sopas los DC aumentaron durante el período estudiado. Los valores más altos se detectaron en las sopas instantáneas y la harina de quinua a partir de la cual se formuló, pero además y como ya se mencionó, este producto estuvo constituido por otras fuentes de lípidos capaces de ser oxidados.

CONCLUSIONES

Las harinas de quinua y las sopas elaboradas a partir de ellas, presentan una buena estabilidad oxidativa en las condiciones de ensayo estudiadas durante 4 meses y medio. Si bien el aporte nutricional de este tipo de producto es, en general bajo, cubriendo entre el 1 al 4% de la Ingesta Diaria Recomendada, son de rápida preparación, pueden consumirse en diferentes lugares físicos y momentos del día, poseen alto valor de saciedad y satisface las necesidades sociales y culturales de la comunidad ya que, el empleo de la quinua, contribuye a la diversificación de la dieta y a la vez, revaloriza a un cultivo de origen americano. Por último, la ausencia de gluten permite su consumo por parte de personas con enfermedad celíaca, ampliando también la oferta para este sector de consumidores.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

- 1- Cervilla N.S., Mufari J.R., Calandri E.L., Guzmán C.A. 2012. Determinación del contenido

- do de aminoácidos en harinas de quinoa de origen Argentino. Evaluación de su calidad proteica. Actualización en Nutrición 13 (2): 107-113. ISSN 1667-8052.
- 2- Galway N.W., Leakey C.L.A., Price K.R., Fenwick G.R. 1990. Chemical composition and nutritional characteristics of quinoa. Food Sci. and Nutrition 4: 245-261.
 - 3- Hanjun T., Katsumi W., Toshio M. 2002. Characterization of storage from quinoa, barley and adzuki seeds. Carbohydrate Polymers 49: 13-22.
 - 4- Ahamed N.T., Singhal R.S., Kulkarni P.R., Pal M. 1996. Physicochemical and functional properties of *Chenopodium quinoa* starch. Carbohydrate Polymers 31: 99-103.
 - 5- Abogoch J.L.E. 2009. Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): Composition, Chemistry, Nutritional, and Functional Properties (1). En: Advances in Food and Nutrition Research. Volume 58. ISSN 1043-4526.
 - 6- Ryan E., Galvin K., O'Connor T.P., Maguire A.R., O'Brien N.M. 2007. Phytosterol, Squalene, Tocopherol Content and Fatty Acid Profile of Selected Seeds, Grains, and Legumes. Plant Foods Hum Nutr 62:85-91.
 - 7- Bonamino M.J., Carreño V.I., Cervilla N.S. 2009. Elaboración de sopas a partir de la molienda de semillas de quinoa. Invenio 12 (23): 119-129. ISSN 0329-3475.
 - 8- Franco, D. Informe de Producto: Sopas y Caldos (Internet) Disponible en: http://www.alimentosargentinos.gov.ar/contenido/sectores/conservas/productos/SopasCaldos_2011_06Jun.pdf. (actualizado 06 de Junio de 2011; citado el 29 de Noviembre de 2009).
 - 9- Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Biomédica (Internet). Listado Integrado de Alimentos sin Gluten. (Actualización: Noviembre de 2013; citado 30 de Noviembre de 2013) Disponible en: http://www.anmat.gov.ar/listados/Listado_de_Alimentos_Libres_de_Gluten_18_11_2013.pdf
 - 10- Cervilla N.S., Mufari J.R., Calandri E.L., Guzmán C.A. 2010. "Estandarización del proceso de obtención de harina de quinoa cruda y cocida. Evaluación de pérdidas en el contenido mineral derivadas del tratamiento". In: II Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos, Huerta Grande – Córdoba – Argentina. ISBN 978-950-33-0811-0.
 - 11- Official Methods of Analysis of the Association of Official Analysis Chemist. 1999. 16th Ed. 5th Revision, Gaithersburg, USA.
 - 12- Greenfield H., Southgate D.A.T. 2003. Datos de composición de alimentos. Obtención, Gestión y Utilización. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma. p.185. ISBN 978-92-5-304949-3
 - 13- Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Integration of Analytical Methods and Food Energy conversion Factors. 2002. In: Food and Nutrition. Food energy – methods of analysis and conversion factors (77), Roma. pp. 57-59. ISSN 0254-4725.
 - 14- Su-Chuen Ng., Anderson A., Coker J.A., Ondrusa M. 2007. Characterization of lipid oxidation products in quinoa (*Chenopodium quinoa*). Food Chemistry 101: 185-192.
 - 15- Cervilla N.S., Mufari J.R., Calandri E.L., Guzmán C.A. 2011. Composición química de harinas de quinoa de origen argentino, pérdidas minerales durante el lavado. Actualización en Nutrición 13(4): 293-299.
 - 16- Nutrinfo Comunidad Virtual de Profesionales en Nutrición (Internet). Disponible en: http://www.nutrinfo.com/tabla_composicion_quimica_alimentos.php?marca=Todas&numberOfResults=40&measure=porcion&FoodCategory=Caldos+y+Sopas
 - 17- Badui Dergal S. 2006. Química de los Alimentos. 4° Ed. Pearson Addison Wesley, México. p.312, 341.
 - 18- Devin J., Pike R., Pike O.A. 2006. A Simple Method to Measure Lipase Activity in Wheat and Wheat Bran as an Estimation of Storage Quality. JAOCS 83 (5): 415-419.
 - 19- Ruales J., Nair B.M. 1993. Content of fat, vitamins and minerals in quinoa(*Chenopodium quinoa* Willd) sedes. Food Chemistry 48, 131-136.
 - 20- Alvarez-Jubete L., Holse L., Hansen A., Arendt E.K; Gallagher, E. 2009. Impact of Baking on Vitamin E Content of Pseudocereals Amaranth, Quinoa, and Buckwheat. Cereal Chem 86 (5):511-515.